

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01G 4/005

C23C 14/06 C23C 18/00

H01G 4/30



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02122752.7

[43] 公开日 2003 年 1 月 15 日

[11] 公开号 CN 1391242A

[22] 申请日 2002.6.10 [21] 申请号 02122752.7

[30] 优先权

[32]2001.6.8 [33]JP [31]2001-174251

[32]2002.4.2 [33]JP [31]2002-099749

[71] 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本国京都府

[72] 发明人 穗吉哲平

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

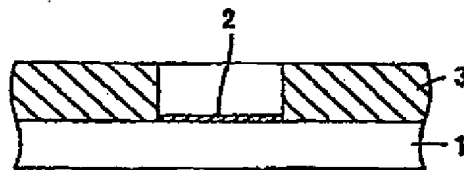
代理人 李悦

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 3 页

[54] 发明名称 金属膜及其制备方法, 层压陶瓷电子元件及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种金属膜的制备方法。该金属膜用于形成层压陶瓷电子元件的内导电膜, 具有优异的从支持元件上的脱模性, 其上不容易出现缺陷, 例如与支持元件的剥离和裂纹。第一金属膜是利用真空薄膜成形设备在支持元件上形成由无电镀催化剂物质制成的。然后利用第一金属膜作催化剂进行无电镀的同时, 通过由金属形成膜而制成第二金属膜。第一金属膜成形步骤在第一金属膜生长为均匀连续膜之前完成。



ISSN 1008-4274

1. 一种金属膜的制备方法，包括：

5 第一步，使用真空薄膜成形设备在支持元件上形成由无电镀催化剂材料制成的第一金属膜，所述第一步在第一金属膜生长为均匀连续膜之前完成；和

 第二步，利用第一金属膜作催化剂进行无电镀的同时，通过由一种金属形成膜而形成第二金属膜。

10 2. 一种金属膜的制备方法，包括：

 第一步，利用真空薄膜成形设备在支持元件上形成由无电镀种子物质制成的第一金属膜，所述第一步是在第一金属膜生长为均匀连续膜之前完成的；

 第二步，由于对于至少第一金属膜的表面发生置换反应而在浸渍式
15 镀膜过程中通过粘合形成由无电镀催化剂材料制成的第二金属膜；和

 第三步，利用第二金属膜作催化剂进行无电镀的同时，通过由一种金属形成膜而制成第三金属膜。

 3. 根据权利要求 1 或 2 的金属膜制备方法，其中第一步中，第一金属膜在 $1 \times 10^5 \text{ nm}^2$ 的任何区域内都是岛屿结构或网络结构。

20 4. 根据权利要求 1 的金属膜制备方法，其中第一金属膜包括至少一种选自钯、银、金、铂、镍、钴、铑和铱的金属。

 5. 根据权利要求 1 的金属膜的制备方法，其中第一金属膜含有选自厚度小于 10nm 的钯膜，厚度小于 20nm 的银膜和厚度小于 20nm 的金膜。

25 6. 根据权利要求 1、2 的金属膜的制备方法，其中应用无电镀的同时形成的金属膜含有至少一种选自镍、铜、银、钯、铂、钴和铑的金属。

 7. 根据权利要求 2 的金属膜制备方法，其中第一金属膜含有至少一种选自银、铝、镉、钴、铜、铬、铁、镓、铟、锰、镍、铅、锡和
30 锌的金属，和第二金属膜含有至少一种选自钯、铂、金、银、铑和铱

的金属，这些金属是能够取代包括在第一金属膜中的金属的金属。

8. 根据权利要求 2 的金属膜的制备方法，其中第一金属膜含有一种选自厚度小于 30nm 的铜膜、厚度小于 20nm 的银膜和厚度小于 10nm 的铁膜的金属膜。

5 9. 根据权利要求 1 或 2 的金属膜制备方法，其中第一步中，第一金属膜是通过掩模形成图案的。

10 10. 根据权利要求 1 或 2 的金属膜制备方法，其中使用对其上要形成第一金属膜的表面上已经进行了脱模处理的一种支持元件作支持元件。

11. 一种根据权利要求 1 或 2 的制备方法制备的金属膜。

12. 一种层压陶瓷电子元件的制备方法，包括

利用真空薄膜成形设备在支持元件上形成由无电镀催化剂物质制成的第一金属膜，所述成形在第一金属膜生长为均匀连续膜之前完成；

15 在利用第一金属膜作催化剂进行无电镀的同时通过由一种金属形成膜而形成第二金属膜；

通过在支持元件上形成陶瓷生板来覆盖所述金属膜的方法，形成包括金属膜和陶瓷生板的复合体；

通过层压多个复合体而制备半成品层压体；

20 从每个复合体上剥离支持元件；和
烘焙所述半成品层压体。

13. 一种层压陶瓷电子元件的制备方法，包括：

利用真空薄膜成形设备在支持元件上形成由无电镀催化剂物质制成的第一金属膜，所述成形在第一金属膜生长为均匀连续膜之前完
25 成；

在利用第一金属膜作催化剂进行无电镀的同时通过由金属形成膜而形成第二金属膜；

制备陶瓷生板；

30 通过将金属膜从支持元件上转移到陶瓷生板的方法制备包括金属膜和陶瓷生板的复合体；

通过层压多个复合体来制备半成品层压体；和
烘焙所述半成品层压体。

14. 一种层压陶瓷电子元件的制备方法，包括：

利用真空薄膜成形设备在支持元件上形成由无电镀种子材料制成
5 的第一金属膜，所述第一步在第一金属膜生长为均匀连续膜之前完
成；

由于与至少第一金属膜的表面的置换反应而在采用浸渍式镀膜的过程
中通过粘合形成由无电镀催化剂材料制成的第二金属膜；

用第二种金属膜作为催化剂在采取无电镀的同时通过由金属成膜
10 形成第三金属膜；

通过将陶瓷生板形成在支持元件上以覆盖金属膜来制备包括金属
膜和陶瓷生板的复合体；

通过层压多个复合体来制备半成品层压体；

从每个复合体上剥离支持元件；和
15 烘焙所述半成品层压体。

15. 一种层压陶瓷电子元件的制备方法，包括：

利用真空薄膜成形设备在支持元件上形成由无电镀催化剂种子物
质制成的第一金属膜，所述第一步在第一金属膜生长为均匀连续膜之
前完成；

20 由于对于至少第一金属膜的表面的置换反应而在采用浸渍式镀膜
的过程中通过粘合形成由无电镀催化剂材料制成的第二金属膜；

用第二种金属膜作为催化剂在采取无电镀的同时通过由金属成膜
形成第三金属膜；

制备陶瓷生板；

25 通过将金属膜从支持元件转移到陶瓷生板上的方法制备包括金属
膜和陶瓷生板的复合体；

通过层压多个复合体来制备半成品层压体；和
烘焙所述半成品层压体。

16. 根据权利要求 12 或 13 或 14 或 15 的制备方法制备的层压陶瓷
30 电子元件。

金属膜及其制备方法，层压陶瓷电子元件及其制备方法

5

发明领域

本发明涉及金属膜及其制备方法，还涉及层压的陶瓷电子元件及其制备方法。特别是，本发明涉及金属膜的制备方法，所述金属膜主要通过无电镀(electroless plating)制成并且适合用在层压陶瓷电子元件中作内部导电膜。

10

发明背景

层压陶瓷电子元件（例如多层陶瓷电容器）具有内部导电膜例如内部电极。内部导电膜可以通过多种方法制备。常规例子包括：使用厚膜成形技术例如导电糊的印刷和烘焙制成内部导电膜；或者使用薄膜成形技术例如真空薄膜成形方法制成内部导电膜，例如使用真空蒸发或溅射，或湿法电镀（例如无电镀法或电镀法）。

15

使用后一种薄膜成形技术制成内部导电膜的方法，也就是金属膜的制备方法是本发明特别相关的。

20

使用薄膜成形技术的金属膜制备方法是公知的，例如日本未审查专利申请公开 6-302469 公开了一种方法，其中利用真空薄膜成形方法通过掩模在有机膜（支持元件）上形成厚度为 0.1-0.3 μm 的第一金属膜。通过无电镀在第一金属膜上形成第二金属膜，由此制造了具有预定厚度的金属膜。

25

因此，为了用作层压陶瓷电子元件的内部导电膜，在有机膜上形成金属膜必须满足下述条件：必须能够通过一些步骤例如将金属膜从有机膜上转移到陶瓷生板（ceramic green sheet）上来将有机膜与金属膜剥离。

30

然而，日本未审查专利申请公开 6-302469 中公开的技术具有下述问题。

当金属膜在没有缺陷的条件下形成时，存在的问题在于金属膜与支持元件之间的剥离，进一步说金属膜转移到陶瓷生板上是不可能的。用于转移的时间延长，部分金属膜没有被转移而留在支持元件上，因此金属膜上出现破损或裂纹等。

- 5 为了解决这些问题，其中支持元件和金属膜之间粘合力降低的方法是有效的。因此，已经采取措施，其中例如结合用于支持元件的材料和用于第一金属膜的材料作出了一些发明。还有一些关于形成第一金属膜的薄膜成形方法的薄膜制备条件的发明。

10 然而，当支持元件和金属膜之间的粘合如上所述降低的时候，由于金属膜中的内部应力有可能在金属膜内发生剥离，所述应力是在通过真空薄膜成形设备形成第一金属膜过程中在金属膜中产生的，或者是在无电镀过程中或形成第二金属膜的水洗过程中产生的。因此，遇到的问题在于，金属膜中可能产生缺陷例如部分剥离和裂纹。

- 15 为了克服该问题，构思了一种方法，其中为了避免由于金属膜成形过程中剥离引起的缺陷，在粘合尽可能降低到在该粘合范围内改进脱模性的同时，确保将金属膜固定在支持元件上的粘合力。为了实现该方法，曾经提出精确控制支持元件和金属膜之间粘合力的方法。例如，日本未审查专利申请公开 7-66072 公开了，将第一金属膜的针孔
20 开口面积比具体到 1—70%。金属膜能够容易地固定在支持元件上，同时控制剥离力。

25 然而，通过这种常规技术抑制金属膜成形过程中发生的剥离降低了支持元件和金属膜之间的脱模性。因此，上述日本未审查专利申请公开 6-302469 的问题在于支持元件和金属膜之间的剥离，进一步说，转移到陶瓷生板上是不可能的，转移时间增加，部分金属膜没有转移，保留在支持元件上，因此金属膜上出现破损或裂纹等，这些问题还没有完全克服。

30 日本未审查专利申请公开 7-66072 公开了一种技术，其中蒸发第一金属膜直到其厚度约为 0.1 μm 。当进行蒸发直到达到这种厚度时，第一金属膜在上述薄膜生长过程中生长为均匀连续膜。正如上述文

献所述，即使形成针孔时，实施例中其大小为 $1\mu\text{m}$ ，通常为 $0.5\mu\text{m}$ 或更大。

结果，尽管在 $1\times 10^5\text{ nm}^2$ 的某些区域能够形成均匀的连续膜，但是在 $1\times 10^5\text{ nm}^2$ 的某些区域仅能够看到针孔的一个或两个边线， $1\times 10^5\text{ nm}^2$ 的其它区域可能变成针孔的一部分，可能在该范围内没有金属膜存在的条件下变化。

因此，常规技术中，金属膜在 $1\times 10^5\text{ nm}^2$ 的任何区域内是岛屿结构或网状结构，不能达到图 5 所示的条件。也就是说，基于日本未审查专利申请公开 7-66072 中描述的技术对剥离的控制是所谓的剥离的宏观控制。因此，当具有强的脱模性能的条件时，关于用于第一金属膜的金属与支持元件的结合以及在薄膜成形方法中膜的形成条件方面是存在问题的。由于成膜过程中，或者镀膜过程中或者镀膜后的水洗过程中在除针孔外的部分内产生的内部压力而使金属膜中可能发生裂纹并且金属膜可能剥离，因此难以形成没有缺陷例如部分剥离或裂纹的金属膜。

如上所述，在形成没有缺陷例如剥离的金属膜和在支持元件和金属膜之间获得优异的脱模性之间是两者只能居其一的。因此，想稳定地制备满足上述两个条件的金属膜是困难的。

20 发明内容

发明概述

因此，本发明的目的是提供一种能够克服或减少上述问题的金属膜的制备方法。因此，本发明的目的是既满足对从支持元件上优异脱模性的需要，又满足例如剥离和裂纹的缺陷不可能在通过真空薄膜成形设备成膜的过程中，或金属膜通过镀膜或镀膜后的水洗过程中发生的需要。

本发明的另一个目的是提供层压陶瓷电子元件，所述元件包括采用上述金属膜制备方法制备的金属膜，该目的还在于提供一种上述陶瓷电子元件的制备方法。

30 根据本发明的第一方面，提供一种金属膜的制备方法，包括第一

步使用真空薄膜成形设备在支持元件上形成由无电镀催化剂物质制得的第一金属膜，所述第一步在第一金属膜生长为均匀连续膜之前完成；和第二步，利用第一金属膜作催化剂进行无电镀的同时，通过由一种金属形成膜而形成第二金属膜。

- 5 第一金属膜可以是岛屿结构（岛屿阶段），网络结构（沟槽阶段或孔阶段），束形，或原子或分子形状。金属膜优选是在 $1 \times 10^5 \text{ nm}^2$ 的任何区域内是岛屿结构或网络结构，更优选是岛屿结构。

第一金属膜优选含有至少一种选自钯、银、金、铂、镍、钴、铑和铱的金属。

- 10 第一金属膜更优选是选自厚度小于 10nm 的钯膜、厚度小于 20nm 的银膜和厚度小于 20nm 的金膜的金属膜。

第二金属膜优选含有至少一种选自镍、铜、银、钯、铂、钴和铑的金属。

- 15 本发明的第二方面提供一种金属膜的制备方法，包括第一步，利用真空薄膜成形设备在支持元件上形成由无电镀种子物质制成的第一金属膜，所述第一步是在第一金属膜生长为均匀连续膜之前完成；第二步，由于为至少第一金属膜的表面发生的置换反应而在采用浸渍式镀膜的过程中通过粘合形成由无电镀催化剂物质制得的第二金属膜；和第三步，利用第二金属膜作催化剂进行无电镀的同时，通过由一种金属形成膜而制成第三金属膜。
- 20

以类似于第一方面的方式，第一金属膜只要不是均匀连续膜就可以是任何形式。然而，该金属膜优选是在 $1 \times 10^5 \text{ nm}^2$ 的任何区域内是岛屿结构或网络结构，更优选是岛屿结构。

- 25 优选的是，第一金属膜含有至少一种选自银、铝、镉、钴、铜、铬、铁、镓、铟、锰、镍、铅、锡和锌的金属，和第二金属膜含有至少一种选自钯、铂、金、银、铑和铱的金属，这些金属是能够取代包括在第一金属膜中的金属的金属。

更优选地是，第一金属膜是选自厚度小于 30nm 的铜膜、厚度小于 20nm 的银膜和厚度小于 10nm 的铁膜的金属膜。

- 30 优选的是，第三金属膜含有至少一种选自镍、铜、银、钯、铂、

钴和铈的金属。

不管是在第一方面还是在第二方面，为了在第一金属膜生长为均匀连续膜之前完成第一步，都优选控制第一步进行的时间。

对于上述情况，优选进行一制备步骤来找到，在除了进一步包括
5 有关时间的条件之外，与第一步相同的成膜条件下通过形成第一金属膜而使第一金属膜生长为均匀连续膜的临界时间，其中选择比该临界时间更短的时间作为进行第一步的时间。

优选的是，第一步中，第一金属膜是通过掩模形成图案的。

优选的是，其上形成了第一金属膜的支持元件的表面进行了脱模
10 处理。

优选的是，支持元件使用膜型支持元件。

任何材料都可以用作支持元件，例如有机材料、碳、金属或金属氧化物。

本发明还提供一种通过上述任何一种制备方法制备的金属膜。

15 优选的是，该金属膜被用于形成用在层压陶瓷电子元件中的内导电膜。

本发明还涉及一层压陶瓷电子元件，包括多个层压陶瓷层和在陶瓷层间沿着特定界面延伸的内导电膜。对于实施本发明的这种层压陶瓷电子元件，内导电膜是通过上述金属膜提供的。

20 上述层压陶瓷电子元件的典型实施例包括多层陶瓷电容器。

本发明还提供通过上述制备方法制备的并形成在支持元件上的金属膜。按照下述方法通过将金属膜形成在支持元件上，进行实施本发明层压陶瓷电子元件的制备方法。

25 本发明还提供层压陶瓷电子元件的制备方法，包括利用真空薄膜成形设备在支持元件上形成由无电镀催化剂物质制得的第一金属膜，所述成形在第一金属膜生长为均匀连续膜之前完成；在利用第一金属膜作催化剂进行无电镀的同时通过由一种金属形成膜而形成第二金属膜；通过在支持元件上形成陶瓷生（green）板来覆盖金属膜的方法，形成包含金属膜和陶瓷生板的复合体；通过层压多个复合体而制备半
30 成品层压体；从每个复合体上剥离支持元件；和烘焙半成品层压体。

本发明还进一步提供一种层压陶瓷电子元件的制备方法，包括利用真空薄膜成形设备在支持元件上形成由无电镀催化剂物质制得的第一金属膜，所述成形在第一金属膜生长为均匀连续膜之前完成；在利用第一金属膜作催化剂进行无电镀的同时通过由一种金属形成膜而形成第二金属膜；制备陶瓷生板；通过将金属膜从支持元件上转移到陶瓷生板来制备包括金属膜和陶瓷生板的复合体；通过层压多个复合体的方法制备半成品层压体；和烘焙半成品层压体。

本发明还进一步提供通过上述制备方法制备的层压陶瓷电子元件。

10 如上所述，在根据本发明金属膜的制备方法实施方式中，形成无电镀催化剂或种子物质的第一金属膜，这样它不会变成均匀连续膜的形式，随后，利用第一金属膜作催化剂通过无电镀形成第二金属膜。另外，通过对于至少第一金属膜的表面的置换反应形成要变为无电镀用催化剂的第二金属膜，随后，利用该第二金属膜作催化剂通过无电
15 镀形成第三金属膜。

由于该方法，即使当支持元件与金属膜或赋予支持元件与金属膜之间优异脱模性的成膜条件的组合被采纳时，形成第一金属膜过程中，或形成第二或第三金属膜的无电镀和其后的水洗过程中，金属膜中也不可能出现缺陷，例如剥离和裂缝。

20 在实施本发明的金属膜制备方法中，如上所述，形成第一金属膜无电镀催化剂或种子物质，所以它没有变成均匀连续膜的形式。当进行成膜直到第一金属膜生长为均匀连续膜时，有时，在随后的无电镀或水洗过程中将第一金属膜剥离，这一点是确定的。然而，当成膜在第一金属膜生长为均匀连续膜之前完成时，第一金属膜不可能在随后
25 的无电镀或水洗过程中剥离。本发明就是基于该发现作出的。

上述现象（从前述发现带来的）出现的原因据估计是，当第一金属膜不连续时，镀膜也就是第二或第三金属膜的内部应力在无电镀过程中由于某些原因松弛。

因此，当使用本发明的金属膜制备层压陶瓷电子元件时，就容易
30 实现金属膜对陶瓷生板的优异转移。转移需要的时间能够降低，此外，

层压陶瓷电子元件的产率也能够提高。

在实施本发明的金属膜的制备方法中，当在 $1 \times 10^5 \text{ nm}^2$ 的任何区域内以岛屿结构或网络结构制成第一金属膜时，即使金属膜是在能够得到优异脱模性的上述条件下形成的，也能够更可靠地得到防止缺陷出现的效果。

当在制备第一金属膜中使用掩模时，即使不进行例如光刻法和蚀刻法的步骤，也能够制备有图案的金属膜，因此能够简化制备有图案金属膜的步骤。

进行形成第一金属膜的步骤的时间要控制在第一金属膜生长为均匀连续膜之前完成。为了确定该时间，要找到第一金属膜生长为均匀连续膜的临界时间。当选择比该临界时间更短的时间作为进行第一金属膜成形步骤的时间时，进行形成第一金属膜的步骤的时间能够容易地确定。一旦该时间确定了，在随后金属膜的制备中，第一金属膜能够在没有变成均匀连续膜的情况下稳定地形成。

附图的简要说明

本发明的实施方式将通过下面的实施例并参考后面的附图进行描述。

图 1A 和 1B 是解释实施本发明金属膜制备方法的实施方式的剖视图，表示包括在该制备方法中的典型步骤；

图 2 是说明图 1A 中示出的第一金属膜 2 形成条件的剖视图（进一步放大）。

图 3A—3C 是解释根据本发明的层压陶瓷电子元件的制备方法第一实施方式的剖视图，表示包括在该制备方法中的典型步骤；

图 4A—4C 是解释根据本发明的层压陶瓷电子元件的制备方法第二实施方式的剖视图，表示包括在该制备方法中的典型步骤。

图 5 是试验 1 中制备的实施例 1 的第一金属膜的电镜照片。

优选实施方式的描述

图 1A 和 1B 和图 2 解释了本发明金属膜制备方法的第一实施方式。

对于目标金属膜的制备，如图 1A 所示，进行第一步骤，即利用真

空薄膜成形设备在支持元件上形成由要变为无电镀催化剂的材料制得的第一金属膜 2。本文中, 优选使用掩模 3, 第一金属膜 2 通过用这种掩模 3 形成第一金属膜 2 而形成图案。

上述真空薄膜成形设备的实施例包括真空蒸发设备, 溅射设备, 5 激光切除设备, 离子镀膜设备, 聚集离子束的设备, 和 MBE 设备。

有机材料、碳、金属或金属氧化物可以被用作支持元件 1 的材料。优选地是, 支持元件 1 具有其上将要形成第一金属膜 2 的表面, 该表面已进行了脱模处理。当相对于第一金属膜 2 具有低粘度的物质作为支持元件 1 的材料时, 支持元件 1 的表面的脱模处理能够省略。

10 例如, 当有机材料例如氟树脂或硅树脂被用作支持元件 1 的材料时, 即使省略脱模处理也能够赋予优异的脱模性。

支持元件 1 可以是具有相对高硬度的板形, 或者是具有柔韧性的膜形。

当支持元件 1 是膜形时, 由于它能够卷成卷, 生产设备的构造能够简化, 其中金属膜连续地制备, 另外, 能够预期高的生产率。此外, 15 由于如果金属膜大量生产, 储存就能够降低, 以及当制备的金属膜运输时空间重量和体积能够降低, 储存费用和运输费用就能够降低。

当使用膜型支持元件 1 时, 通常为聚对苯二甲酸乙二酯制成的(等价于陶瓷生板模制过程中使用的支撑膜), 用在陶瓷生板模制中使用的 20 的支撑膜就能够转移。此时, 为了易于剥离, 有利地是对支撑膜表面用氟树脂或硅树脂进行脱模处理。作为膜形支持元件 1 的材料, 除了聚对苯二甲酸乙二酯之外, 能够使用聚丙烯等, 并且除了有机膜之外由不锈钢等制成的膜也可以使用。

至少一种选自钯、银、金、铂、镍、钴、铑和铱的金属可以用作 25 组成要变为无电镀催化剂的第一金属膜 2 的物质。这些金属可以单独使用, 或者以含有这些金属的合金形式使用。

为了达到优异的催化, 有必要防止由于氧化层的形成而引起的钝化。因此, 第一金属膜 2 形成后, 有必要迅速地进行下述无电镀步骤, 或者控制以防止氧化层的形成。从易于进行控制的观点看, 优选使用 30 贵金属。其中, 钯由于其相对于各种镀膜溶液高的催化性因而是有利

的。除去钝化层的处理后进行下述无电镀也是有效的。

在本发明实施方式中，形成第一金属膜的第一步骤要在第一金属膜 2 生长为均匀连续膜之前完成，这一点是重要的。

如图 2 所示，只要不是均匀连续膜，第一步中形成的第一金属膜 2 就可以是任何形状。例如第一金属膜可以是岛屿结构（岛屿阶段），网络结构（沟槽阶段或孔阶段），原子形状，分子形状，束状等。特别优选的是，第一金属膜 2 在 $1 \times 10^5 \text{ nm}^2$ 的任何区域内不是均匀连续膜。第一金属膜 2 的形状优选是岛屿结构或网络结构，更优选是岛屿结构或沟槽阶段的网络结构，最优选是岛屿结构。

通常，在薄膜的生长过程中，按顺序发生原子到达支持元件、迁移、种子的形成、种子的生长、和结合。生长为均匀连续膜是通过岛屿结构和网络结构阶段发生的。生长为均匀连续膜需要的时间根据成膜条件而改变，例如要粘合的材料和支持元件的种类和条件，以及真空薄膜形成设备中设定的条件。然而，通常，当厚度达到最大几十个纳米时，变为均匀连续膜。本发明人的试验表明，当分别相对于钯、银、铜、金和铁，厚度变为 10nm 或更多，20nm 或更多，30nm 或更多，20nm 或更多，和 10nm 或更多时，对于几乎每一种支持元件和蒸发条件，蒸发膜都生长为均匀连续膜。

因此，当进行本发明金属膜的制备方法时，优选预先进行一个制备步骤，其中确定成膜条件。除了时间条件之外，成膜条件还可以包括，例如组成第一金属膜 2 和支持元件 1 的材料种类，和真空薄膜成形设备中设定的条件。在该确定的成膜条件下，形成第一金属膜 2，并因此找到第一金属膜 2 生长为均匀连续膜需要的临界时间。

在实际的大批量生产中，形成第一金属膜 2 的第一步进行的时间短于上述制备步骤中找到的临界时间。当膜连续地在要变为支持元件的膜的长长度方向上制备时，上述时间通过膜的转移速度来控制。然而，事实上，第一金属膜 2 必需以足够的粘合数量形成，以在后面的无电镀步骤中用作无电镀催化剂种子。

如图 1B 所示，形成第二金属膜 4 的第二步是这样进行的：利用第一金属膜 2 作催化剂进行无电镀的同时由特定金属成膜来进行。

在形成第二金属膜 4 的无电镀中, 使用无电镀槽。它由例如至少一种选自镍、铜、银、钯、铂、钴和铑的金属组成。

该第二金属膜 4 构成所得金属膜的关键部分。从导电性、成本等方面看, 第二金属膜 4 理想地由铜或镍组成, 其中该金属膜被用作层压陶瓷电子元件的内导电膜, 当进行烘焙制备层压陶瓷电子元件时有可能应用还原气氛。此时, 例如无电铜镀槽、无电镍磷合金电镀槽、和无电镍硼合金电镀槽可以被用作无电镀槽。

另一方面, 如果不可能在烘焙阶段应用还原气氛来制备层压陶瓷电子元件, 第二金属膜 4 就由银、钯、铂或它们的合金组成。

可以使用上述各种金属与其他金属元素混合制成的合金作类低共熔体。除此之外, 能够使用钴磷、钴硼、铑等无电镀槽。

如图 1A 所示, 第一步中, 使用掩模 3 形成第一金属膜 2, 由此给第一金属膜 2 形成图案。因此, 当在第二步中进行无电镀时, 第二金属膜 4 仅仅在其上形成了第一金属膜 2 的部分形成, 因此金属膜能够整体形成图案。作为这种掩模 3, 例如, 能够使用金属掩模和各种遮蔽膜。

形成图案的方法并不限于使用掩模 3 的上述方法。使用各种保护膜的方法, 例如光致抗蚀剂是可以的。其中在第一金属膜 2 形成后进行蚀刻的方法, 和其中在第二金属膜 4 形成后进行蚀刻的方法也是可以的。

然而, 从简化方法的角度看, 使用掩模 3 例如金属掩模的方法是有利的, 这是由于掩模 3 能够容易地粘附或分离, 能够重复使用, 和在第一金属膜 2 已经形成的阶段就能够达到形成图案的条件。

实施本发明金属膜的制备方法也可以按照下述方法进行。

在第二实施方式中, 第一步, 利用真空薄膜成形设备在支持元件上形成第一金属膜。一种物质作为形成第一金属膜的材料使用, 所述第一金属膜变为无电镀种子但对无电镀没有催化性。

该第一步是在第一金属膜生长为均匀连续膜之前完成的。这类似于第一实施方式。第一金属膜优选在 $1 \times 10^5 \text{ nm}^2$ 的任何区域内都是岛屿结构或网络结构。这一点也类似于第一实施方式。

随后，作为无电镀催化剂的材料被用于取代要变为通过浸渍式镀膜进行无电镀的种子的第一金属膜的表面或全部，由此进行形成第二金属膜的第二步。该第二金属膜是由于上述与至少第一金属膜的表面的置换反应而形成的。因此，以与第一金属膜类似的方式，均匀连续膜没有成形。

更具体地说，该第二步中，将其上形成第一金属膜的支持元件浸渍在对无电镀溶液具有催化性的金属溶液中。由于该浸渍条件下氧化还原平衡电位的不同而进行取代反应，形成第二金属膜。因此，有必要使组成第一金属膜的金属的氧化还原平衡电位比组成第二金属膜的金属的平衡电位碱性更强。相反，组成第二金属膜的金属的氧化还原平衡电位比组成第一金属膜的金属的氧化还原电位更惰性也是必要的。

如上所述，第一金属膜相对于无电镀溶液来说不必具有催化性。它可以由例如至少一种选自银、铝、镉、钴、铜、铬、铁、镓、铟、锰、镍、铅、锡和锌的金属组成。

这些金属中，镉、铅、锡和锌是催化剂毒物，因此当需要有光泽膜时，使用不同金属更好一点。

另一方面，氯化钯•盐酸水溶液等能够用作具有催化性的金属的溶液，用于形成第二金属膜。该溶液通常被用作预处理无电镀的活性溶液。事实上，其他具有催化性的金属中，可以使用比构成第一金属膜的材料具有更惰性的氧化还原平衡电位的那些。也就是那些能够取代包括在第一金属膜中的金属的金属。例如，可以使用铂、金、银、铑、和铱以及钯。

作为包括在第一或第二金属膜中的金属可以单独使用，或者以含有这些金属的合金的形式使用。

形成第三金属膜的第三步是在利用上述第二金属膜作催化剂进行无电镀的同时通过由金属形成膜进行的。由于在上述第一实施方式中，该第三步对应于形成第二金属膜 4 的第二步，并且基本上类似于此，因此上述解释也适用。

如上所述，第一和第二实施方式中制备的金属膜能够有利地用于

形成层压陶瓷电子元件的内导电膜，例如形成多层陶瓷电容器的电容的内电极。

图 3A—3C 表示根据本发明制备层压陶瓷电子元件的制备方法的第一实施方式。

- 5 图 3A 中，根据本发明金属膜的制备方法的第一或第二实施方式制备的金属膜 11 如图所示形成在支持元件 12 的上面。如图 3A 所示，金属膜 11 在形成在支持元件 12 上的条件下进行处理。

如图 3B 所示，为了覆盖金属膜 11，通过将陶瓷生板 13 模制在支持元件 12 上，制备由金属膜 11 和陶瓷生板 13 组成的复合体 14。

- 10 如图 3C 所示，半成品层压体 15 是通过层压多个复合体 14 而制成的。图 3C 表示了复合体 14 层压过程的中间阶段，附图中仅仅表示了部分半成品层压体。图 3A 表示层压方法是将复合体 14 放置在上面部分给出的。

- 如图 3C 所示，复合体 14 以支持元件作背衬直到它被层压在预先层压的复合体 14 上。因此，每次层压复合体 14，如箭头 16 所示，通过从支持元件 12 一侧施加压力将多个复合体 14 重复压粘在一起。此后，如箭头 17 所示，将支持元件 12 剥离。

剥离支持元件 12 的步骤可以在层压每个复合体 14 的步骤之前进行。

- 20 当用于制备多层陶瓷电容器的半成品层压体 15 时，沿着金属膜 11 排列以便于通过在层压步骤中金属膜 11 与陶瓷生板 13 彼此面对形成电容的内电极构成。

为了制备用于单个层压陶瓷电子元件的层压芯片，切开半成品层压体 15。如果需要，其后进行脱脂步骤和烘焙步骤。

- 25 随后，在烘焙的层压体外表面形成端电极等，因此完成了目标层压陶瓷电子元件例如多层陶瓷电容器。

图 4A—4C 是解释根据本发明层压陶瓷电子元件的制备方法的第二实施方式的简图。

- 30 图 4A，表示以类似于图 3A 所示的方式，将金属膜 21 形成在支持元件 22 上。

图 4A 中，表示的是模制在支撑膜 23 上的陶瓷生板 24。

如上所述，分别制备形成在支持元件 22 上的金属膜 21 和模压在支撑膜 23 上的陶瓷生板 24，此后，依次进行下面的步骤。

如图 4B 所示，形成金属膜 21 和陶瓷生板 24 的复合体 25 的步骤
5 是通过将金属膜 21 从支持元件 22 上转移到陶瓷生板 24 上进行的。

具体地说，将形成在支持元件 22 和由支撑膜 23 支撑的陶瓷生板 24 上的金属膜 21 彼此重叠在一起，该条件下，将支持元件 22 和支撑膜 23 按照重叠的方向施压。随后，支持元件 22 按照箭头 26 所示的方法剥离，由此，金属膜 21 从支持元件 22 上转移到陶瓷生板 24 上。

10 如图 4C 所示，形成陶瓷生板 27 的步骤是通过层压多个复合体 25 完成的。图 4C 中，类似于图 3C，附图中仅仅表示了部分半成品层压板 27，附图中表示的是，层压步骤给出的是放置在上面位置的复合体 25。

复合体 25 通过支撑膜 23 支撑的直到它被层压在预先层压的复合
15 体 25 上。因此，复合体 25 层压后，按照箭头 28 所示，从支撑膜 23 一侧施加压力，复合体 25 彼此重复压结，随后，将支撑膜 23 按照箭头 29 所示方向剥离，由此制备了半成品层压体 27。

剥离支撑膜 23 的步骤可以在层压每个复合体 25 的步骤之前进行。

在类似于上述第一实施方式中的方式，将由此制备的半成品层压
20 体 27 切开，如果需要，进行脱脂和烘焙步骤。随后，制成了端电极等，由此制成了目标层压陶瓷电子元件例如多层陶瓷电容器。

本发明的实施方式可以应用于层压陶瓷电子元件，例如多层陶瓷支持元件，层压陶瓷感应器，和层压过滤器，以及多层陶瓷电容器。

实施例

25 下面，描述试验，这些试验是为了证实本发明实施方式的效果而进行的。

试验 1

试验 1 中，分别进行的是关于金属膜制备方法的实施例和对比实施例，以及对其作出的评价。

30 1. 实施例 1

(1) 制备由聚对苯二甲酸乙二酯制成的膜作支持元件, 所述膜上形成了基于硅氧烷的脱模层。制备由厚度为 0.2mm 的不锈钢制成的金属掩模, 在其上开口被放置在将变为多层陶瓷电容器的多个内电极的位置上。

- 5 (2) 将上述金属掩模紧密粘合在支持元件表面, 所述表面上已经形成了脱模层。利用真空蒸发设备通过该金属掩模, 以石英谐振器厚度计为基准的成膜速率为 $1\text{\AA}/\text{sec}$ 共进行 10 秒, 通过蒸发钯在金属掩模开口上形成第一金属膜。

用电子显微镜 (TEM) 观察由钯形成的第一金属膜, 证明, 钯在 $1 \times 10^5 \text{nm}^2$ 的任何区域内都是以岛屿结构存在。

图 5 是上述第一金属膜的电子显微镜照片。图 5 中, 参考数字 1 表示支持元件, 参考数字 2 表示第一金属膜。

- (3) 将其上形成了第一金属膜的支持元件浸入使用磷酸作还原剂的无电镀镍磷合金镀槽中形成第二金属膜。在该无电镀中, 槽温
15 为 80°C , 浸入时间为 50 秒。

由此形成的金属膜的厚度为 $0.7\mu\text{m}$ 。

该金属膜没有缺陷, 具有优异的脱模性。

2. 实施例 2

- (1) 制备类似于实施例 1 的 (1) 中的支持元件和金属掩模。

- 20 (2) 将上述金属掩模紧密粘合到上述支持元件的脱模层一侧的表面上。利用真空蒸发设备通过该金属掩模, 以石英谐振器厚度计为基准的成膜速率为 $2\text{\AA}/\text{sec}$ 共进行 10 秒, 通过蒸发铁在金属掩模开口上形成第一金属膜。

用电子显微镜 (TEM) 观察由铁形成的第一金属膜, 证明, 存在的铁在 $1 \times 10^5 \text{nm}^2$ 的任何区域内都是岛屿结构。

(3) 通过将其上形成了第一金属膜的支持元件浸渍在氯化钯·盐酸水溶液 1 分钟, 用钯置换由铁制成的第一金属膜的表面, 由此形成由钯制成的第二金属膜。

- 30 (4) 将其上形成了第二金属膜的支持元件浸渍在类似于实施例 1 的步骤 (3) 的无电镀镍磷合金镀槽中, 并维持类似的浸渍时间,

因此，通过无电镀形成了第三金属膜。

这样形成的金属膜的厚度为 $0.7\mu\text{m}$ 。

该金属膜没有缺陷，并且具有优异的脱模性。

3. 实施例 3

5 (1) 制备类似于实施例 1 的 (1) 中的支持元件和金属掩模。

(2) 将上述金属掩模紧密粘合到上述支持元件的脱模层一侧的表面上。利用真空蒸发设备通过该金属掩模，以石英谐振器厚度计为基准的成膜速率为 $6\text{\AA}/\text{sec}$ 蒸发银共进行 16 秒，在金属掩模开口上形成第一金属膜。

10 用电子显微镜 (TEM) 观察由银形成的第一金属膜，证明，存在的第一金属膜在 $1\times 10^5\text{ nm}^2$ 的任何区域内都是岛屿结构。

(3) 将其上形成了第一金属膜的支持元件浸渍在类似于实施例 1 的步骤 (3) 的无电镀镍磷合金镀槽中，并维持与其类似的浸渍时间，由此通过无电镀形成第二金属膜。

15 由此形成的金属膜的厚度为 $0.6\mu\text{m}$ 。

该金属膜没有缺陷，具有优异的脱模性。

4. 实施例 4

(1) 制备类似于实施例 1 的 (1) 中的支持元件和金属掩模。

20 (2) 将上述金属掩模紧密粘合到上述支持元件的脱模层一侧的表面上。利用真空蒸发设备通过该金属掩模，以石英谐振器厚度计为基准的 $5\text{\AA}/\text{sec}$ 的成膜速率蒸发银 10 秒，在金属掩模开口上形成第一金属膜。

用电子显微镜 (TEM) 观察由银形成的第一金属膜，证明，存在的第一金属膜在 $1\times 10^5\text{ nm}^2$ 的任何区域内都是岛屿结构。

25 (3) 通过将其上形成了第一金属膜的支持元件浸渍在氯化钯·盐酸水溶液 1 分钟，用钯置换由银制成的第一金属膜的表面，由此形成由钯制成的第二金属膜。

(4) 将其上形成了第二金属膜的支持元件浸渍在类似于实施例 1 的步骤 (3) 的无电镀镍磷合金镀槽中，并维持与其类似的浸渍
30 时间，由此通过无电镀形成第三金属膜。

由此形成的金属膜的厚度为 $0.7\mu\text{m}$ 。

该金属膜没有缺陷，具有优异的脱模性。

5. 实施例 5

(1) 制备类似于实施例 1 的 (1) 中的支持元件和金属掩模。

- 5 (2) 将上述金属掩模紧密粘合到上述支持元件的脱模层一侧的表面上。利用真空蒸发设备通过该金属掩模，以石英谐振器厚度计为基准的 $4\text{\AA}/\text{sec}$ 的成膜速率蒸发铜 30 秒，在金属掩模开口上形成第一金属膜。

10 用电子显微镜 (TEM) 观察由钯形成的第一金属膜，证明，存在的第一金属膜在 $1\times 10^5\text{nm}^2$ 的任何区域内都是岛屿结构。

(3) 通过将其上形成了第一金属膜的支持元件浸渍在氯化钯·盐酸水溶液 1 分钟，用钯置换由铜制成的第一金属膜的表面，由此形成由钯制成的第二金属膜。

- 15 (4) 将其上形成了第二金属膜的支持元件浸渍在类似于实施例 1 的步骤 (3) 的无电镀镍磷合金镀槽中，并维持与其类似的浸渍时间，由此通过无电镀形成第三金属膜。

由此形成的金属膜的厚度为 $0.7\mu\text{m}$ 。

该金属膜没有缺陷，具有优异的脱模性。

6. 对比实施例 1

- 20 (1) 制备类似于实施例 1 的 (1) 中的支持元件和金属掩模。

(2) 将上述金属掩模紧密粘合到上述支持元件的脱模层一侧的表面上。利用真空蒸发设备通过该金属掩模，以石英谐振器厚度计为基准的 $1\text{\AA}/\text{sec}$ 成膜速率蒸发钯 100 秒，在金属掩模开口处形成第一金属膜。

- 25 用电子显微镜 (TEM) 观察由钯形成的第一金属膜，证明，第一金属膜在 $1\times 10^5\text{nm}^2$ 的任何区域内都是均匀连续膜。

(3) 浸渍在类似于实施例 1 的步骤 (3) 的无电镀镍磷合金镀槽中，并维持与其类似的浸渍时间，由此通过无电镀形成第二金属膜。

- 30 然而，在该无电镀和镀膜后的水洗过程中，第二金属膜与第一金属膜一起剥离，因此金属膜不能很好地形成。

7. 对比实施例 2

(1) 制备类似于实施例 1 的 (1) 中的支持元件和金属掩模。

(2) 将上述金属掩模紧密粘合到上述支持元件的脱模层一侧的表面上。利用真空蒸发设备通过该金属掩模, 以石英谐振器厚度计为 5 准的 $10\text{\AA}/\text{sec}$ 的成膜速率蒸发镍 100 秒, 在金属掩模开口处形成第一金属膜。

用电子显微镜 (TEM) 观察由镍形成的第一金属膜, 证明, 第一金属膜在 $1 \times 10^5 \text{ nm}^2$ 的任何区域内都是均匀连续膜。

(3) 将其上形成了第一金属膜的支持元件浸渍在类似于实施例 1 的步骤 (3) 的无电镀镍磷合金镀槽中, 并维持与其类似的浸渍时间, 由此通过无电镀形成第二金属膜。

由此形成的金属膜的厚度为 $0.8\mu\text{m}$ 。

该金属膜脱模性差, 当尝试将其转移到陶瓷生板上时不能进行转移。

15 [试验 2]

该试验中, 利用试验 1 中实施例 1 的金属膜作为内电极制备多层陶瓷电容器。

将厚度为 $7\mu\text{m}$ 含有钛酸钡作底漆材料的陶瓷生板 7 通过刮刀方法形成在其上形成了金属膜的支持元件上。

20 通过重复压接多个复合体的方法制备具有多个金属膜和多个陶瓷生板的半成品层压体, 其中所述每个复合体是由陶瓷生板和金属膜层压在一起构成的。复合体的彼此压接是通过从支持元件一侧施加压力进行的。

金属膜从支持元件上的剥离性在该步骤中是良好的。

25 将半成品层压体切成预定大小, 随后在 1200°C 下烘焙。随后, 形成了端电极, 并因此制备了多层陶瓷电容器。

在不偏离后面权利要求限定的本发明范围的前提下, 可以对描述的实施方式进行多种改变, 并且本领域技术人员也会对其进行改变。

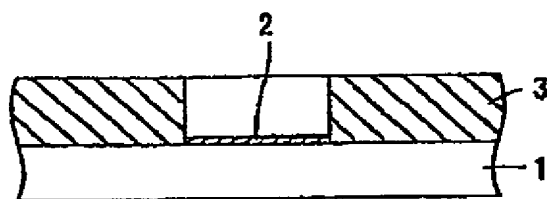


图 1A

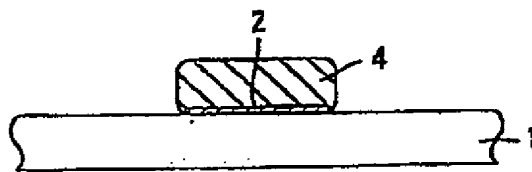


图 1B

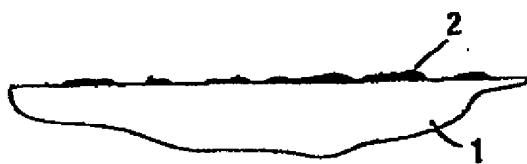


图 2



图 3A

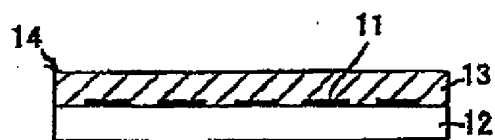


图 3B

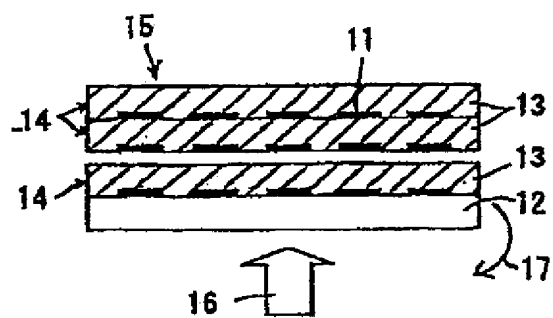


图 3C

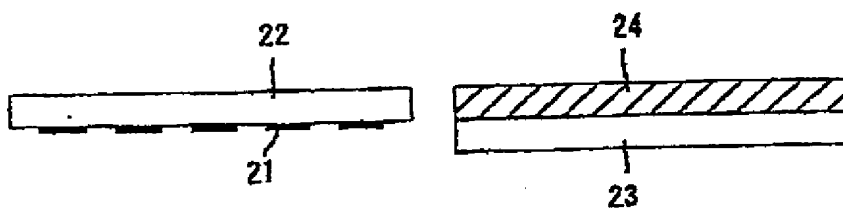


图 4A

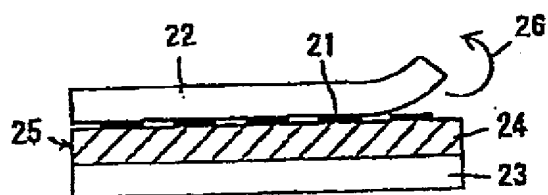


图 4B

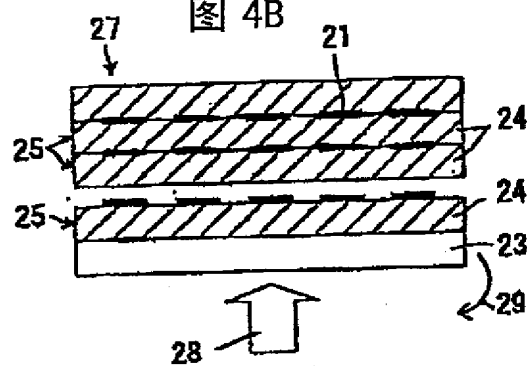


图 4C



图 5